

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta chemické technologie
Ústav anorganické technologie

Studentská odborná práce

**Iontově výměnné heterogenní membrány pro
palivové články**

Autor: Jan Karl

**Školitel: Ing. Zuzana Cílová
Ing. Sabina Moravcová, PhD.
Prof. Dr. Ing. Karel Bouzek**

1. Teoretická část

Palivové články představují nový velice perspektivní energetický zdroj, který zřejmě v tomto století významně ovlivní život lidstva. Přestože se jejich průmyslové využití ve světě stále více zvyšuje, veřejnost není dosud dostatečně o této problematice informována. Úvod předkládané práce přináší proto souhrn základních údajů a informací sloužících k pochopení významu palivových článků a jejich možností pozitivně ovlivnit energetickou a ekologickou situaci na této planetě.

1.1. Palivové články

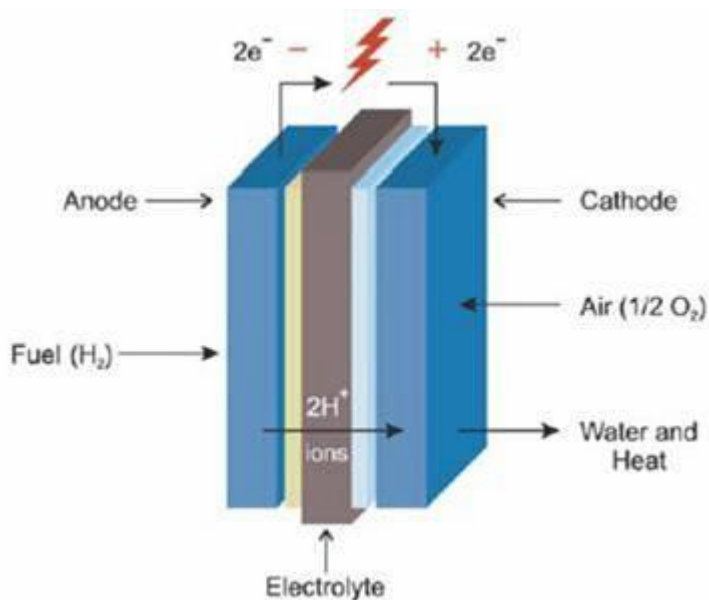
Palivový článek je zařízení umožňující přímou přeměnu chemické energie vázané v palivu na energii elektrickou, aniž by bylo potřeba tepelného či mechanického přechodného (transformačního) mezistupně. V palivovém článku probíhá reakce na elektrochemickém principu. Energie je uvolňována v kombinaci nízko-napěťové stejnosměrné elektrické energie a tepla. Elektrická energie může být použita k přímému konání práce, zatímco teplo může být pojato jako odpadní či může být zužitkováno.

Termínem *katoda* označujeme elektrodu, na které se odehrává redukční reakce, a termínem *anoda* označujeme elektrodu, na které probíhá oxidační reakce. Při reakci v palivovém článku je katoda nabitá kladně a anoda záporně. Při zpětné reakci, elektrolýze, je katoda elektricky záporná a anoda elektricky kladná. Elektrolyt může být jak kapalný tak i pevný. Rovněž se liší provozní teploty jednotlivých palivových článků, což bývá nejčastějším kritériem jejich kvalifikace.

Palivové články mohou být prakticky provozovány s různými druhy paliv. Vodík je již dlouhou dobu považován za nejefektivnější palivo pro praktické využití palivových článků, poněvadž má ve srovnání s ostatními palivy (uhlovodíky, alkoholy) vysokou energetickou hustotu vztahenou na hmotnost. Dokonce i palivové články, jež pracují přímo s palivy odlišnými od vodíku, rozkládají palivo nejprve na vodík a ostatní prvky. Kyslík je obvyklým výběrem při volbě oxidačního plynu díky své vysoké reakční schopnosti a procentuálnímu zastoupení ve vzduchu [1].

1.1.1. Palivové články typu PEM

PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) jsou palivové články, u kterých je elektrolyt tvořen polymerní iontově selektivní membránou. Moderní palivové články typu PEM jsou tvořeny tzv. Membrane Electrode Assembly známým obecně pod zkratkou MEA. Jedná se o integrovanou jednotku, jejíž nosnou část tvoří polymerní elektrolyt, na jehož povrchu jsou připevněny elektrody. Schématické znázornění MEA je ukázáno na obr. 1.



Obr. 1 Schéma kyslíko-vodíkového palivového článku typu PEM [1].

V dnešní době jsou na tomto aplikačním poli nejrozšířenější perfluorované membrány typu Nafion. Tyto membrány vykazují vysokou iontovou vodivost a zároveň chemickou i mechanickou odolnost. Mezi jejich hlavní nevýhody patří především vysoká cena, značná propustnost pro methanol (jedno z perspektivních paliv pro PEMFC), a vysychání při teplotách nad 100 °C. Vysychání vede k poklesu vodivosti membrány a tak i ke snížení účinnosti celého článku. Jednou z možností nahrazení Nafionu jsou heterogenní membrány na bázi sulfonovaných aromatických polymerů. Perspektivní materiál pro přípravu membrán představuje např. sulfonovaný polyfenylensulfid (SPPS) vázaný v polyethylenové matici. Membrány na bázi SPPS vykazují ve srovnání s membránou Nafion 117 dobrou iontovou vodivost, nižší propustnost pro methanol, ale v oxidačním prostředí nižší stabilitu, avšak ve srovnání s membránami na bázi poly (styren-co-divinylbenzenu) vykazují lepší chemickou odolnost [2].

Katoda i anoda jsou svou konstrukcí podobné, obvykle bývají připravovány jako plynově difuzní. Hlavní role plynově difuzní vrstvy spočívá v rovnoměrném rozdělení plynu

na plochu elektrody a v odvodu elektronů k sběrači proudu. Zároveň je tato vrstva navržena tak, aby umožnila průchod nezbytného množství vody k povrchu membrány, ale současně zabránila zaplavení pórů elektrod. Na straně katody je tento úkol komplikovanější, neboť voda vzniká v důsledku elektrodové reakce na rozhraní membrána–elektroda a musí být ze systému společně s hydratační vodou protonů účinně odváděna, aby nebránila přístupu kyslíku k místu vlastní reakce. Ve vrstvě obsahující katalyzátor probíhá samotná elektrodová reakce. Je zřejmé, že elektrodové reakce mohou probíhat kontinuálně pouze za předpokladu, že je k povrchu katalyzátoru kontinuálně přiváděno v případě anody palivo a v případě katody kyslík. Zároveň musí být zajištěn kontinuální odvod vznikajících protonů a elektronů od anody, v případě katody pak přívod těchto částic.

Palivo je v palivovém článku oxidováno na anodě. Jako palivo vykazuje nejvyšší elektrochemickou aktivitu vodík. Molekula vodíku disociuje na atomy, které se adsorbují na anodovém katalyzátoru. Od atomu se odtrhne valenční elektron, který odtéká elektrickým obvodem ke katodě. Proton je transportován iontově selektivní membránou ke katodě. Na katodě dochází k redukci kyslíku za účasti protonu a volných elektronů, přičemž vzniká voda.

Reakci probíhající na anodě lze popsat následovně:



Pro reakci na katodě můžeme psát:



Souhrnnou chemickou reakcí probíhající v palivovém článku je spalování vodíku v kyslíku za vzniku vody podle reakce (3).



2. Experimentální část

2.1. Přehled studovaných membrán

V rámci předkládané práce byly studovány transportní vlastnosti heterogenních membrán na bázi SPPS s různým stupněm sulfonace. Získané výsledky byly porovnávány s membránou Nafion 117.

Testované membrány:

R 11

SPPS 66 hm. %

Lineární polyethylen EXACT 0210 34 hm. %

Stupeň sulfonace polyfenylensulfidu 39,1 %

R 15

SPPS 66 hm. %

Lineární polyethylen EXACT 0210 34 hm. %

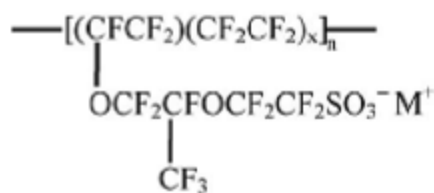
Stupeň sulfonace polyfenylensulfidu 22,0 %

Referenční membrána:

Nafion 117

Komerčně dodávaná membrána, výrobce DU PONT (USA), dodavatel Ion Power, Inc

Struktura membrány Nafion 117 je ukázána na obr. 2 [3].



Obr. 2 Struktura membrány Nafion 117, kde $x = 6,5$ a M^+ je protiiont.

2.2. Příprava membrán

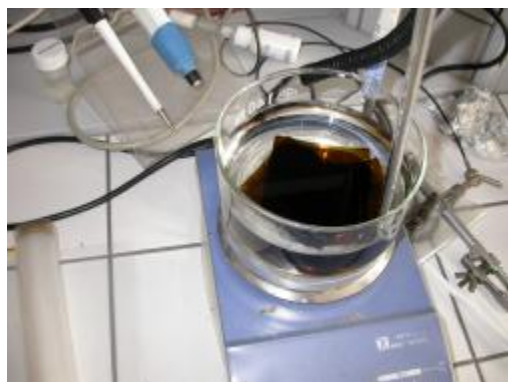
Membrána byla nařezána na požadovanou velikost odpovídající potřebám samotné charakterizace. Pro testy v palivovém článku $71 \times 71 \text{ mm}^2$, pro měření vodivosti proužek o rozměrech $6,5 \times 40 \text{ mm}^2$, pro měření iontové kapacity byl použit vzorek membrány o velikosti cca $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

2.2.1. Příprava membrán na bázi SPPS

U membrán R 11 a R 15 byla provedena inicializace. Membrány byly ponořeny do 0,1 M roztoku HCl, po vyjmutí byly vloženy do demineralizované vody. Dále byly dány do 0,1 M roztoku NaCl a poté opět do demineralizované vody. Tento cyklus byl ještě jednou zopakován. Na závěr byly membrány ponořeny do 0,1 M roztoku HCl. Membrány byly nechány v jednotlivých roztocích vždy po dobu 12 hodin. Tímto procesem byly membrány převedeny do H^+ -cyklu. Vzorky membrán byly mezi jednotlivými měřeními uchovávány rovněž v 0,1 M HCl.

2.2.2. Příprava membrány Nafion 117

Membrána byla přečištěna a převedena do expandované formy následujícím postupem. Membrána byla ponořena na dobu 1 hodiny do demineralizované vody o teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, po uplynutí této doby byla membrána vložena na 25 minut do 30 % H_2O_2 při $60 \text{ }^\circ\text{C}$, poté byl Nafion opláchnut vodou a nechán 25 minut v 0,05 M H_2SO_4 při $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Po vyndání z H_2SO_4 byla membrána opět opláchnuta a ponořena na 2 hodiny do demineralizované vody při $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Předposlední dva jmenované kroky byly opakovány dokud membrána nebyla zcela transparentní. Membrána byla mezi jednotlivými měřeními uchovávána v demineralizované vodě při laboratorní teplotě. Na Obr. 3 je ukázána membrána na počátku procesu čištění.



Obr. 3 První krok čištění membrány Nafion.

2.3. Charakterizace iontově selektivních membrán

2.3.1. Iontově výměnná kapacita

2.3.1.1. Měřicí aparatura

Aparatura se skládá z digitálního elektrometru (Keithley 6514, USA), o vstupní impedanci $> 200 \text{ T}\Omega$ ovládaného počítačem a kombinované pH-elektrody (Ross Orion 8102, USA) se stabilitou signálu 2 mV den^{-1} .

2.3.1.2. Kalibrace elektrody

Před vlastním pokusem s membránami byla provedena kalibrace pH-elektrody v roztoku $0,1 \text{ M NaCl}$ přidavky roztoku HCl o známé koncentraci. Pomocí mikropipety bylo do roztoku $0,1 \text{ M NaCl}$ postupně přidáváno známé množství HCl a zaznamenán odpovídající ustálený potenciál. Kalibrační křivka byla změřena v rozsahu 10^{-3} až $10^{-7} \text{ mol/l H}^+$ -iontů v roztoku.

2.3.1.3. Vlastní měření

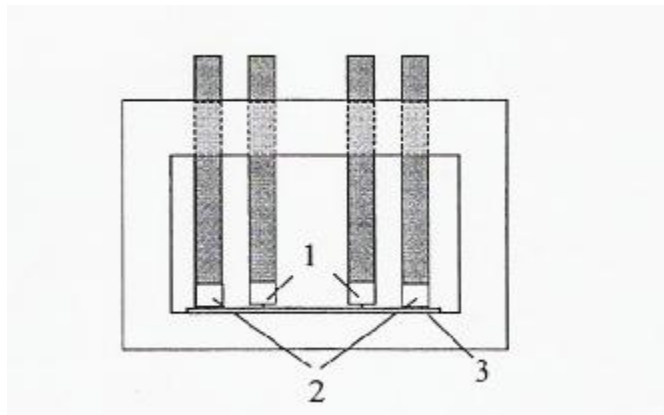
Před měřením se membrána v H^+ -cyklu ponoří na 12 hodin do demineralizované vody, aby se odstranily přebytečné H^+ -ionty. Vlastní měření iontově výměnné kapacity začíná ustálením potenciálu elektrody ponořené do 100 ml roztoku $0,1 \text{ M NaCl}$. Po celou dobu měření byl zmíněný roztok NaCl míchán pomocí magnetického míchadla. Po ustálení potenciálu se do roztoku ponoří membrána, která je upevněna na vlasci a je měřen časový průběh potenciálu kombinované skleněné elektrody. Změny potenciálu byly v prvních minutách měřeny s krokem $0,1 \text{ s}$. Poté byl krok změněn na 1 s . Vlastní měření probíhalo několik hodin do té doby než se potenciál pH-elektrody ustálil na konstantní hodnotě.

2.3.2. Měření vodivosti membrán

2.3.2.1. Měřicí aparatura

Vodivost membrán byla měřena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Při měření byl použit frekvenční analyzátor Solartron SI1250 (Velká Británie), elektrochemický interface Solartron SI1287 (Velká Británie), oba ovládané počítačem, vlhkoměr s čidlem na měření teploty Testo 635 (Německo). Odpor membrán byl stanoven ve čtyřelektrodovém experimentálním uspořádání. Měřicí cela, viz obr. 4, se skládala ze dvou platinových sond ve tvaru jehliček (vnitřní elektrody) a dvou platinových destičkových

elektrod (vnější elektrody). Vzdálenost mezi vnitřními platinovými sondami je 16 mm. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku při 100 % relativní vlhkosti a teplotě 40 °C.



Obr. 4 Cella určená pro stanovení odporu membrány;
1- platinové sondy, 2- destičkové platinové elektrody, 3- měřená membrána.

2.3.2.2. Měření vodivosti

Vzorek membrány, tvarově odpovídající vodivostní cele, byl před měřením převeden do demineralizované vody z důvodů vymytí přebytečných H^+ -iontů. Po vyjmutí z demineralizované vody se z membrány vysuší zbylé kapky vody, které ulpěly na povrchu membrány a membrána je umístěna do měřicí cely. Měření impedančních spekter bylo opakováno s intervalem 30 minut až do ustálení hodnoty ohmického odporu membrány.

Ze získané hodnoty odporu se pomocí jednoduchého vztahu vypočte měrný odpor membrány ρ_+ , viz (4).

$$r_+ = \frac{RS}{l} \quad (4),$$

kde R je naměřený ohmický odpor (Ω), S je plocha aktivního průřezu membrány (m^2) a l je vzdálenost mezi měřícími elektrodami (m). Měrná vodivost je převrácená hodnota měrného odporu.

2.3.3. Testování iontově selektivních membrán v palivovém článku

Testování membrán v palivovém článku má dvě části. Optimalizace provozních podmínek PEMFC a test stability výkonu PEMFC.

Příprava membrán pro tuto studii byla již popsána v kapitole 2.2.

2.3.3.1. Příprava elektrod

Byly používány komerčně dodávané elektrody ELAT obsahující nanočástice Pt katalyzátoru v množství 5 g m^{-2} . Elektrody byly nařezány na požadovanou velikost $71 \times 71 \text{ mm}^2$.

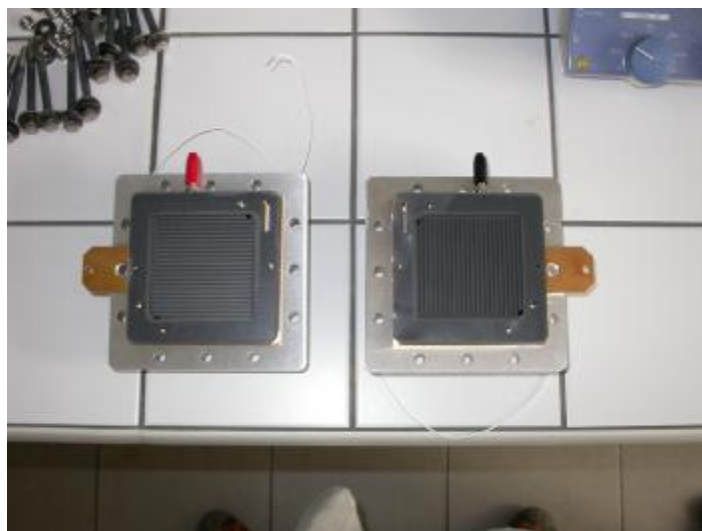
Aktivovány byly ponořením na 25 minut do $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ při $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektrody byly vyjmuty z roztoku H_2SO_4 a vloženy na 25 minut do demineralizované vody při $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.3.2. Testování v laboratorním palivovém článku

K charakterizaci studovaných membrán byl použit laboratorní palivový článek Udomi (Německo). Konstrukce tohoto článku umožňuje použití elektrod o aktivní ploše 49 cm^2 . Aktivované elektrody a iontově selektivní membrána mající funkci pevného elektrolytu byly vloženy do článku, jehož vnitřní konstrukce (distributory plynu) je ukázána na obr. 5. Ke kontrole provozních parametrů palivového článku byla používána testovací stanice Green Light G50 (Hydrogenics, Kanada), viz obr. 6.

Pro jednotlivé studované membrány byly změřeny zátěžové křivky článku. Byly použity následující provozní parametry: teplota zvlhčovače vodíku 30 , 45 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, průtok vodíku $0,4 \text{ l/min}$, průtok vzduchu $1,1 \text{ l/min}$, teplota vstupních plynů $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a provozní teplota článku $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Během měření bylo měněno napětí článku v rozmezí od $0,3 \text{ V}$ do 1 V rychlostí 2 mV s^{-1} a byla sledována proudová odezva.

Následně byla po dobu 3 hodin sledována stabilita výkonu palivového článku za optimalizovaných podmínek, které byly nastaveny pomocí testovací stanice.



Obr. 5 Distributory plynu používaného laboratorního palivového článku.



Obr. 6 Testovací stanice Green Light G50 (Hydrogenics, Kanada).

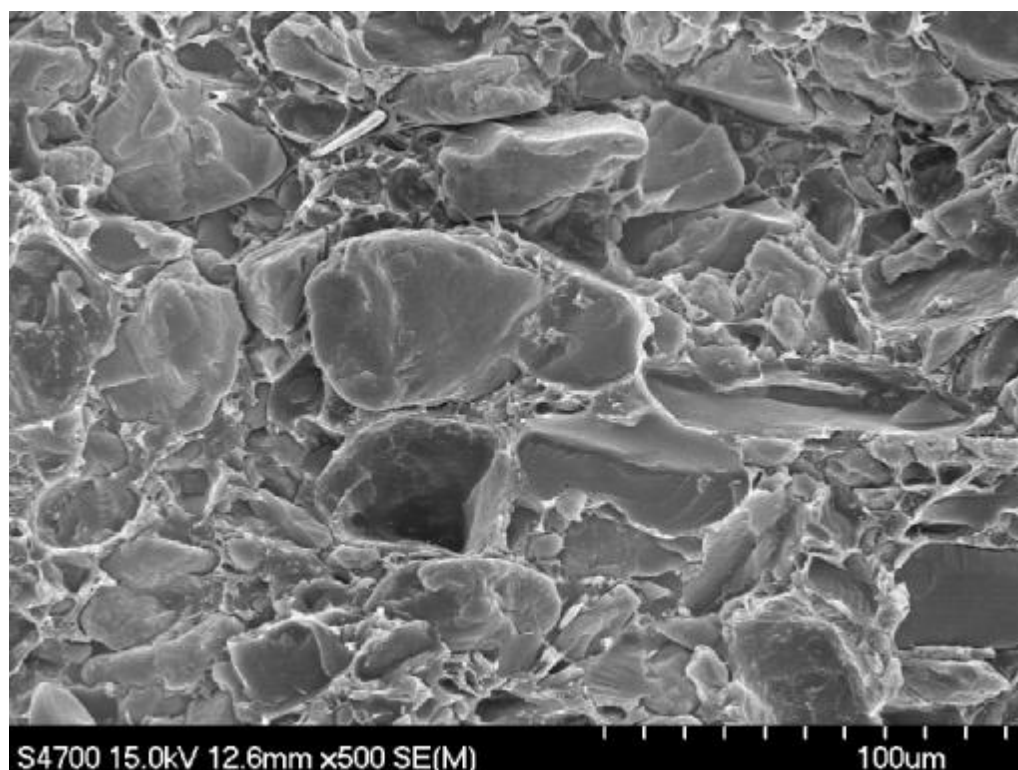
2.3.4. Morfologie membrány

Morfologie povrchu a lomu suchých membrán byla studována pomocí elektronové mikroskopie. Měření byla provedena na elektronovém mikroskopu HITACHI S-4700 a vzorky membrán byly před měřením pokoveny směsí Au/Pd z důvodu zprostředkování odvodu povrchového náboje.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Morfologie membrány

Na snímku (obr. 7) je uvedena struktura lomu heterogenní membrány s nižším stupněm sulfonace PPS. Jsou zde patrné částice nasulfonovaného iontoměníče v polyethylenové matrici. Velikost částic se pohybuje v desítkách mikrometrů.



Obr. 7 SEM snímek heterogenní membrány.

3.2. Iontově výměnná kapacita

Jednou ze základních charakteristik iontově selektivních membrán je jejich iontově výměnná kapacita vyjadřující koncentraci kovalentně vázaných disociovaných funkčních skupin v membráně. Množství hydrofilních funkčních skupin má bezprostřední vliv rovněž na obsah vody v membráně a v důsledku toho i na její mechanické a transportní charakteristiky.

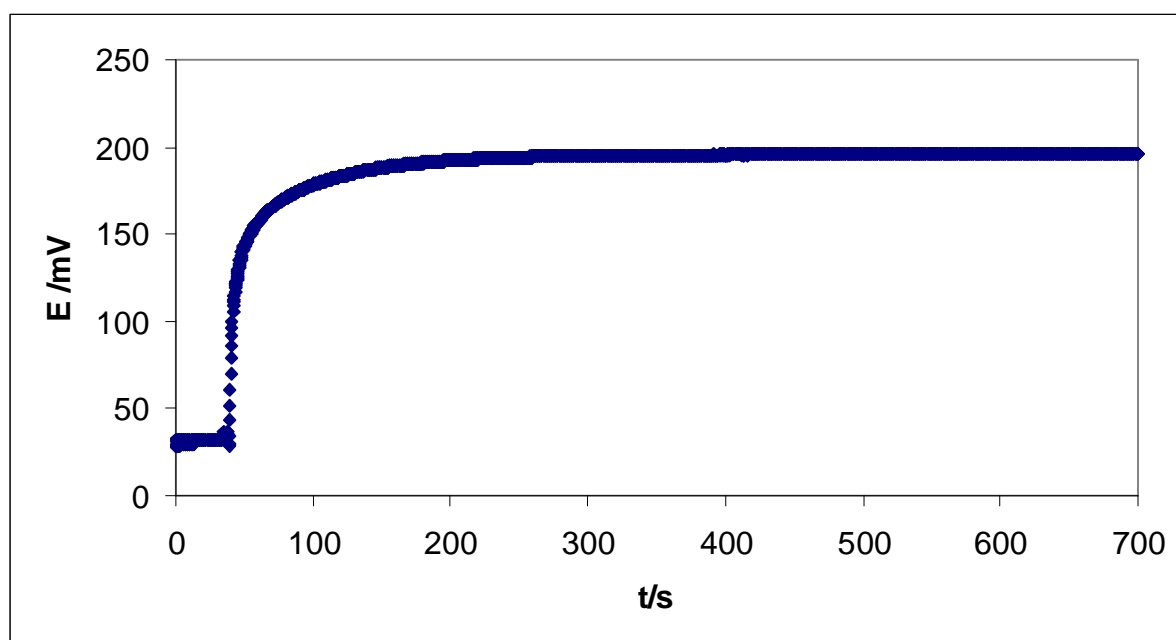
Iontově výměnné kapacity experimentálně stanovené pro jednotlivé membrány jsou uvedeny v tab. 1. Obě studované membrány převyšují iontově výměnnou kapacitu membrány Nafion 117. Dále bylo zjištěno, že hodnota iontově výměnné kapacity roste se stupněm

sulfonace dané membrány. S rostoucím stupněm sulfonace PPS dochází k nárůstu množství funkčních skupin a v důsledku toho se do membrány dostává více vody. V jistém rozsahu koncentrace funkčních skupin může omezená elasticita matrice tento děj omezovat, neboť nedovoluje další nárůst objemu. Je-li koncentrace funkčních skupin dostatečně vysoká, dojde k překonání tohoto jevu, avšak na úkor mechanické stability membrány [4].

Tab. 1 Iontově výměnná kapacita studovaných membrán.

| Typ membrány | Stupeň sulfonace [%] | Iontově výměnná kapacita [mmol/g] |
|--------------|----------------------|-----------------------------------|
| R 11 | 39,1 | 1,90 |
| R 15 | 22,0 | 1,10 |
| Nafion 117 | - | 0,99 |

Na obr. 8 je ukázán typický průběh časové závislosti potenciálu pH-elektrody v roztoku NaCl po ponoření membrány v H^+ -cyklu. Bod prudkého nárůstu odpovídá okamžiku ponoření membrány do roztoku. Pomocí kalibrační křivky je možné přepočítat potenciál pH-elektrody na koncentraci H^+ -iontů uvolněných během iontově výměnného procesu do roztoku. To umožňuje zjistit celkové látkové množství H^+ -iontů uvolněných do roztoku. Iontově výměnná kapacita membrány byla získána vztahem tohoto látkového množství na 1 g suché membrány.



Obr. 8 Závislost potenciálu pH-elektrody na čase pro membránu R 11.

3.3. Iontová vodivost

Iontová vodivost membrán byla vyhodnocena na základě jejich experimentálně stanoveného ohmického odporu. Výsledky iontové vodivosti membrán jsou uvedeny v tab. 2. Testované membrány mají nižší vodivost oproti membráně Nafion 117. Jak bylo předpokládáno, vodivost heterogenní membrány roste se stupněm sulfonace.

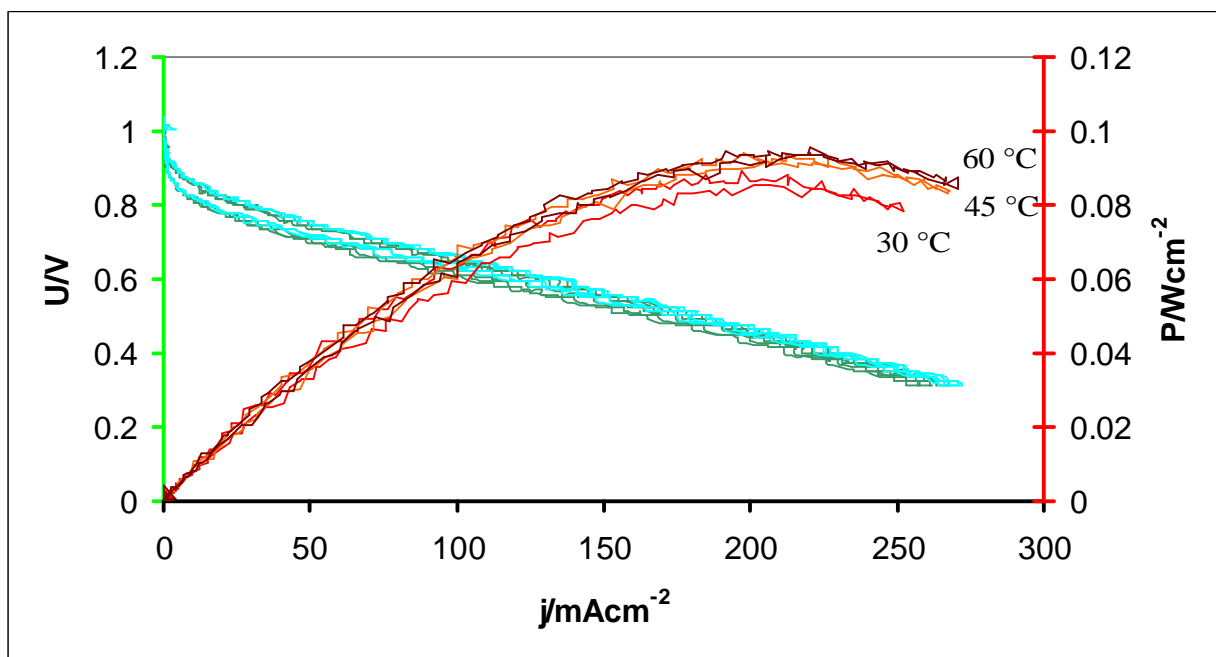
Tab. 2 Vodivost studovaných membrán.

| Typ membrány | l/cm | S/cm ² | R/Ω | vodivost/ S.cm ⁻¹ |
|----------------|------|-----------------------|---------|---------------------------------|
| R11 | 1.6 | 2.70*10 ⁻³ | 604.0 | 0,098 |
| R15 | 1.6 | 1.37*10 ⁻³ | 19496.8 | 0,006 |
| Nafion 117 [4] | | | | 0,110 |

3.4. Výsledky testů v laboratorním palivovém článku

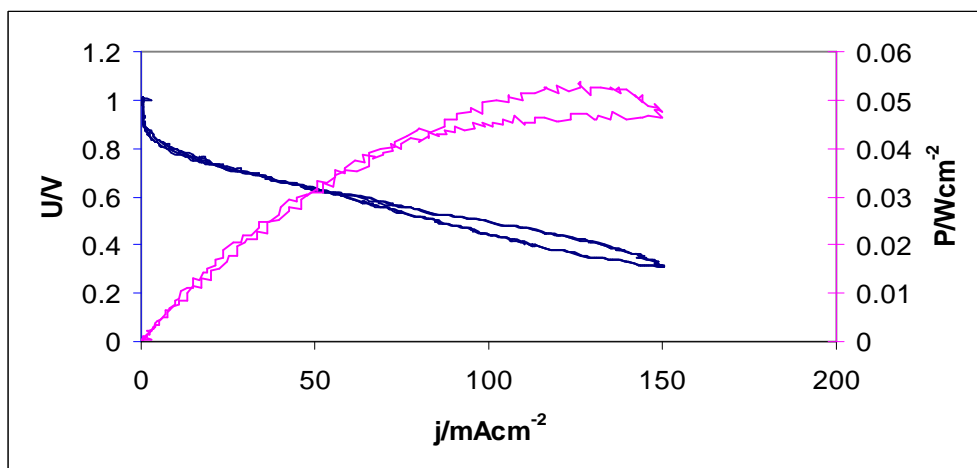
3.4.1. Vliv teploty zvlhčovače vodíku

Na výkon palivového článku má vliv celá řada parametrů. Od množství vstupujících plynů až po např. teplotu provozu článku. V rámci předkládané práce byl sledován vliv teploty zvlhčovače vodíku na výkon palivového článku. Pro zjištění optimální teploty byla provedena měření výkonových křivek při teplotách zvlhčovače 30 °C, 45 °C a 60 °C. Ostatní provozní parametry jsou uvedeny v kapitole 2.3.3.2. Křivky stanovené pro membránu Nafion 117 jsou uvedeny na obrázku 9. Z tohoto obrázku vyplývá, že se vzrůstem teploty z 30 °C na 45 °C dojde k nárůstu výkonu a další zvyšování teploty již výkon neovlivňuje. Během zvyšování teploty zvlhčovače paliva dochází ke zvyšování množství vody přiváděné k membráně. To má do určité úrovně pozitivní účinek na její transportní vlastnosti. Při překročení jisté hranice by naopak docházelo k zaplavování elektrod. Na základě provedených experimentů byla tedy jako optimální pro tuto membránu zvolena teplota zvlhčovače vodíku 45 °C.

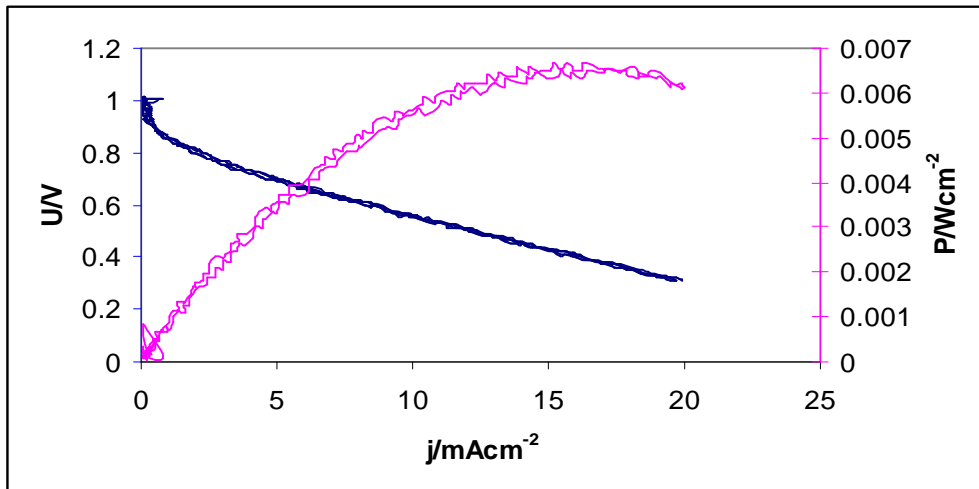


Obr. 9 Výkonové křivky pro membránu Nafion 117 při teplotách zvlhčovače 30, 45 a 60 °C.

Stejná měření byla provedena pro membrány na bázi SPPS. Opět byla jako optimální teplota zvlhčovače vodíku stanovena hodnota 45 °C. Na obrázku 10 a 11 jsou uvedeny výkonové křivky palivového článku při této teplotě.



Obr. 10 Výkonová křivka pro membránu R 11 při teplotě zvlhčovače 45 °C.

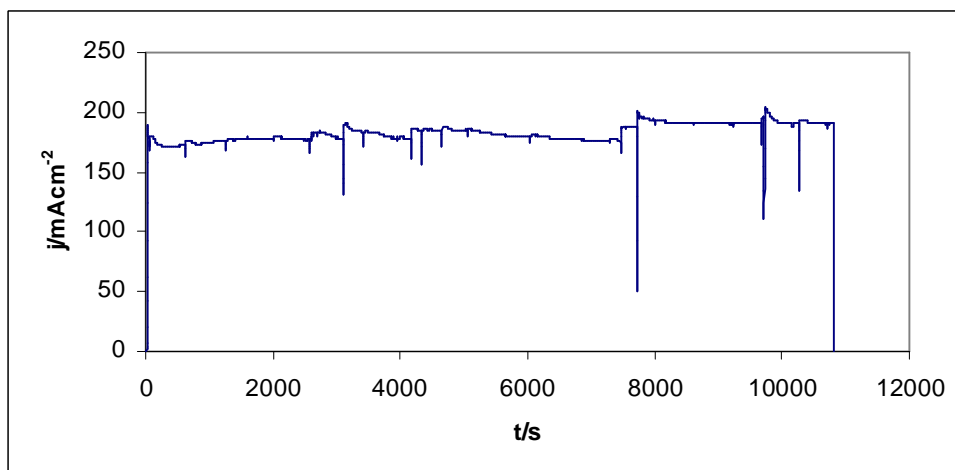


Obr. 11 Výkonová křivka pro membránu R 15 při teplotě zvlhčovače 45 °C.

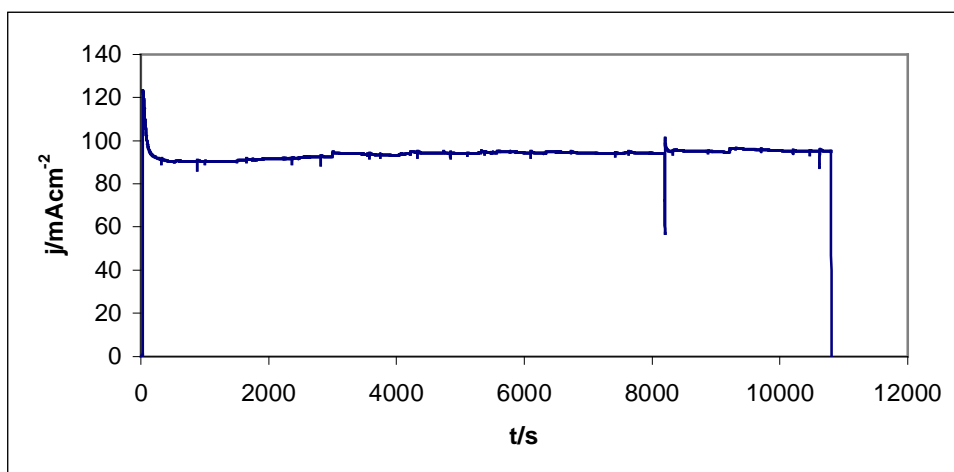
3.4.2. Stabilita výkonu palivového článku

Pro provoz palivového článku je důležitá stabilita jeho výkonu. Ze změřených výkonových křivek uvedených v kapitole 3.4.1. lze odečíst maximální výkon článku při daných provozních podmínkách. Ovšem pro dlouhodobý provoz palivového článku není vhodné používat maximální výkon a to ze dvou důvodů: (i) jedná se o hraniční případ a (ii) maximálního výkonu je dosahováno při nízkém napětí, což je z technického hlediska nežádoucí, neboť to vede ke snížení účinnosti konvektorů na střídavý proud. Proto bylo pro dlouhodobý test stability výkonu použito napětí článku 0,5 V.

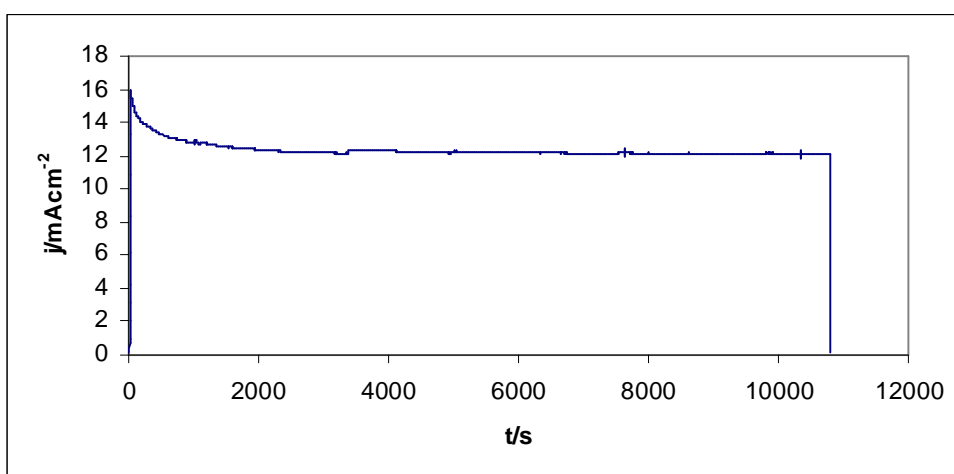
Na obrázcích 12, 13 a 14 jsou uvedeny získané závislosti proudové hustoty na čase během sledování stability výkonu palivového článku pro jednotlivé studované membrány.



Obr. 12 Stabilita výkonu palivového článku s membránou Nafion 117 jako pevným elektrolytem.



Obr. 13 Stabilita výkonu palivového článku s membránou R 11 jako pevným elektrolytem.



Obr. 14 Stabilita výkonu palivového článku s membránou R 15 jako pevným elektrolytem.

Ze získaných závislostí vyplývá, že nejvyšších hodnot proudové hustoty bylo dosaženo při použití membrány Nafion 117 jako pevného elektrolytu, přibližně 180 mA cm^{-2} . Použití membrán na bázi SPPS vedlo k poklesu hodnoty proudové hustoty oproti membráně Nafion 117 o 50 % pro membránu R 11 a o více jak 93 % pro membránu R 15. Tento výrazný pokles potvrzuje výsledky z měření iontové vodivosti membrán. Na druhou stranu však při měření iontové výměnné kapacity membrány na bázi SPPS vykazovaly lepší transportní vlastnosti ve srovnání s membránou Nafion, viz kapitola 3.2. Z toho vyplývá, že zásadní roli při aplikaci v PEMFC hraje protonová vodivost membrány.

4. Závěr

Tato práce se zabývá charakterizací heterogenních membrán na bázi SPPS ve srovnání s membránou Nafion 117. Na základě získaných výsledků je možné konstatovat, že s rostoucím stupněm sulfonace dochází ke zlepšení elektrochemických vlastností membrán.

Z měření iontově výměnné kapacity bylo zjištěno, že studované membrány dosahují vyšších hodnot kapacity než membrána Nafion 117, ale pouze membrána se stupněm sulfonace 39,1 % dosahuje iontové vodivosti membrány Nafion 117.

Testování membrán v palivovém článku potvrdilo závěry předchozích měření. Výkony PEMFC při použití studovaných membrán jsou o 50% nižší než v případě membrány Nafion 117.

Závěrem lze říci, že membrána s vyšším stupněm sulfonace dosahuje transportních vlastností srovnatelných s membránou Nafion 117. Pro použití zmíněné membrány v PEMFC je tedy nutné sledovat a optimalizovat kromě teploty zvlhčovače paliva i ostatní provozní parametry.

Děkuji svým školitelům Ing. Zuzaně Cílové, Ing. Sabině Moravcové PhD., Prof. Dr. Ing. Karlu Bouzkovi za umožnění vypracování této studentské odborné práce.

Děkuji za získání nových informací a zasvěcení do technologie palivových článků, za rady a pomoc, které mi byly poskytovány po celou dobu tvorby mé práce.

5. Literatura

[1] <http://hydrogenix.vsb.cz/teorie/1.kapitola.html>

[2] J. Schauer, L. Brožová: Heterogenous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties. *Journal of Membrane Science* **250** (2005) 151-157.

[3] Horacio R. Corti, Federico Nores-Pondal, M. Pilar Buera: Low Temperature thermal properties of Nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures, 27.5.2006

[4] K. Bouzek, Z. Cílová, P. Podubecká, M. Paidar, J. Schauer, Homogeneous vs. heterogeneous membranes for the application in PEM type fuel cells. EUROMEMBRANE 2006, 24.-28. September 2006, Giardini Naxos, Taormina (Messina) Italy.